

УДК 533.6.011.6

О ВЛИЯНИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПОГРАНИЧНОМ СЛОЕ НА РАЗРУШЕНИЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

БЕСПАЛОВ В. Л., ЗАЛОГИН Г. Н.

На основе подробного анализа результатов экспериментов по уносу кварцевого стекла, выполненных в [1], показано, что работа эта содержит противоречия, неустраняемые в рамках используемых в ней предположений [2]. Хорошее согласие экспериментальных результатов с теорией разрушения кварцевого стекла, предложенной в [3], является случайным и связано как с неправильной трактовкой экспериментов, так и с используемым в теории предположением о равновесном протекании физико-химических процессов вблизи разрушающейся поверхности. Эти выводы подтверждаются точным численным решением сопряженной задачи тепло- и массообмена на разрушающейся поверхности кварцевого стекла в высокоэнтальпийном потоке диссоциированного воздуха [4]. Показано, что результаты подобных экспериментов по уносу массы можно использовать для определения каталитической активности поверхности стеклообразных материалов по отношению к рекомбинации атомов при температуре разрушения.

1. Вопрос о разрушении кварцевого стекла при воздействии высоких конвективных тепловых потоков неоднократно обсуждался в литературе (см. библиографию в [5]). Считается установленным фактом, что при больших значениях энтальпии торможения величина эффективной энтальпии разрушения стеклообразного материала, определяемой выражением $H^* = (q_0 - q_r) / G$, где q_0 — тепловой поток к неразрушающейся поверхности при температуре разрушения, q_r — радиационный тепловой поток, G — унос массы в единицу времени, имеет большое значение.

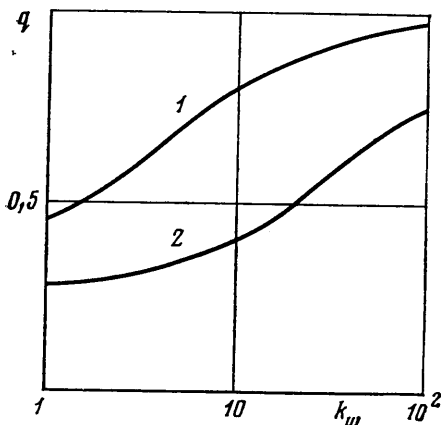
Так, для экспериментов, приведенных в [1] для зачерненного кварцевого стекла (лучистый перенос энергии при этом исключается), в установке с электродуговым подогревом, дающей поток с энтальпией торможения $H_{00} \sim 5000$ ккал/кг и давлении за прямым скачком уплотнения $p_0' = 0,13$ атм, эффективная энтальпия разрушения $H^* \approx 4000$ ккал/кг. Это значение хорошо согласуется с теоретически рассчитанными. Однако подобная интерпретация экспериментальных данных вызывает существенные возражения.

Во-первых, в качестве величины q_0 берется калориметрический тепловой поток, измеренный медным охлаждаемым датчиком и пересчитанный по температуре поверхности кварца. В случае низких давлений и высоких энтальпий торможения течение газа в сопле установки, а также в ударном и пограничном слоях носит существенно неравновесный характер [6]. При этом тепловые потоки к поверхности кварцевого стекла, имеющей конечную и, согласно литературным данным [7], невысокую каталитическую активность, могут быть существенно ниже соответствующей величины на медной охлаждаемой модели, имеющей большую каталитичность.

Для иллюстрации этого факта на фиг. 1 приведено изменение величин тепловых потоков к холодной $T_w = 400$ К (кривая 1) и к горячей $T_w = 2900$ К (кривая 2) поверхностям, отнесенные к равновесному значению q (на холодной стенке) в зависимости от каталитичности поверхности (предполагалось, что $k_w^{(0)} = k_w^{(N)}$), рассчитанные согласно теории нерав-

новесного вязкого ударного слоя [8] при $p_0' = 0,13$ атм и $H_{00} = 7000$ ккал/кг. Из сопоставления кривых можно заключить, что тепловые потоки к горячей поверхности существенно ниже даже при высоких значениях k_w , характерных для металлов. Это связано с тем, что, согласно теории теплообмена, в замороженном пограничном слое [9], определяющим параметром является величина произведения $k_w \rho_w$. Увеличение температуры стенки приводит к уменьшению плотности, а значит, и величины $k_w \rho_w$, т. е. соответствует уменьшению каталитичности поверхности при прочих равных условиях.

Вторым важным фактором, влияющим на скорость разрушения кварцевого стекла, является диссоциация испарившихся молекул SiO_2 . Действительно, согласно уравнению Кнудсена — Ленгмюра, количество испарившегося вещества $G \sim p_v^* - p_v$, где p_v^* и p_v — соответственно давление насыщенных паров и паров SiO_2 . Диссоциация молекул SiO_2 приводит к интенсификации испарения. При малых давлениях степень диссоциации паров SiO_2 , которая зависит от отношения характерных времен реакции и времени пребывания частицы в пограничном слое, может быть далека от равновесной. В этом случае коэффициент газификации стекла $\Gamma = G_w/G$, а вместе с ним и эффективная энтальпия могут существенно уменьшаться.



Фиг. 1

2. Рассмотрим систему уравнений, описывающую унос зачерненного кварцевого стекла в окрестности критической точки затупленного тела. Уравнение баланса энергии

$$q_0 - q_r = G c_p (T_w - T_0) + G_w (\Delta Q + B \Delta H) \quad (2.1)$$

Здесь $q_r = \epsilon \sigma T_w^4$ — радиационный тепловой поток, $\Delta Q = 2250$ ккал/кг — теплота испарения SiO_2 , $B = 0,6$ для ламинарного и $B = 0,2$ для турбулентного пограничного слоя, $\Delta H = H_{00} - h_w$ — перепад энтальпий.

Уравнение течения пленки расплавленного стекла в окрестности критической точки сводится к виду

$$G = G_w + \frac{2\rho \delta^2 \beta}{\mu} (\alpha_w + 2\rho_s \delta \beta), \quad \delta = \frac{\lambda}{c_p n G}, \quad n = \frac{a_1}{T_w} \quad (2.2)$$

Здесь δ — толщина пленки расплава, β — градиент скорости на границе пограничного слоя, ρ_s — плотность газа в ударном слое, μ — вязкость расплава, ρ — плотность расплава, α_w — коэффициент теплообмена с учетом дудва.

Уравнение, описывающее процесс неравновесного испарения кварцевого стекла в простейшем случае, сводится к виду [5]

$$G_w = \frac{\alpha_w p_v}{\chi p - p_v}, \quad \chi = \frac{M}{M_v} \quad (2.3)$$

(M и M_v — молекулярные массы смеси и паров, p_v — парциальное давление паров).

Замыкает эту систему уравнений закон изменения вязкости расплава от температуры

$$\mu = \mu(T_w) = \exp(a_1/T_w - A) \quad (2.4)$$

При решении задачи определения уноса массы величины q_0 , p , ΔH , α , a считаются известными, а неизвестными будут G , G_w и T_w .

В случае, когда интерес представляет расшифровка экспериментальных данных, заданными (измеренными) величинами являются G и p_0' . Измеряются также q_0 , T_w , ΔH , однако точность измерения температуры составляет $\Delta T \sim \pm 100$ К, а величины q_0 и ΔH могут иметь очень большую погрешность из-за влияния неравновесных физико-химических процессов.

Кроме перечисленных величин достаточно точно измеряется время выхода на квазистационарный режим разрушения. Эта величина выражается формулой [5]

$$\tau = \frac{\rho \lambda c}{q_0^2} \Delta T^2 F(m), \quad \frac{1}{m} = \frac{q_0 - q_r}{c \Delta T G} - 1 \quad (2.5)$$

Здесь λ и c — теплопроводность и теплоемкость расплава, $F(m)$ — известная (затабулированная) функция T , H^* и G .

Соотношение (2.5) позволяет получить дополнительную информацию о входящих в него величинах.

Обработку эксперимента можно считать правильной только в том случае, если измеренные величины, а также выбранные значения теплофизических характеристик разрушающегося материала удовлетворяют системе уравнений, описывающих процесс квазистационарного разрушения, (2.1)–(2.4), а также соотношению (2.5).

Решение системы (2.1)–(2.4) при следующих значениях параметров: $\lambda = 2,9$ Вт/м·К, $c = 1,4 \cdot 10^3$ Дж/кгК, $\mu_2 = \exp(61\,000/T_w - 16,6)$ кг/м·с, $p_0 = \exp(-57\,800/T_w + 18,48)$ атм и q_0 , измеренном в [1] с помощью медного калориметра, действительно дает удовлетворительное согласие с рассматриваемыми экспериментами. Однако соотношение (2.5) при этом наборе параметров не выполняется. Вместо полученного в эксперименте значения $\tau = 25$ с в расчетах получается значение в 5 раз меньше. Если, согласно [5], из соотношения (2.5) определить величину теплопроводности λ , которая недостаточно точно известна при температурах $T > 2000$ К, и вновь решить систему (2.1)–(2.4) с новым значением λ , то о согласии с экспериментом не может быть и речи. При этом унос массы возрастает, а температура T_w падает значительно ниже измеренной. Значительно уменьшается также и величина эффективной энтальпии разрушения.

Проведенный анализ показывает, что удовлетворительного согласия расчетов и экспериментов по всем измеряемым параметрам G , T_w и τ можно добиться, только учитывая снижение теплового потока q_0 к неразрушающейся поверхности за счет конечной каталитичности и считая, что процесс диссоциации молекул SiO_2 заморожен, т. е. $p_0 = p(\text{SiO}_2)$.

Хорошее согласие экспериментов и теории на квазистационарном режиме разрушения, полученное в [1], является, таким образом, простой случайностью и обусловлено взаимной компенсацией двух неправильно учтенных процессов. Завышенный тепловой поток компенсируется завышенным давлением паров и связанным с ним увеличением вдува.

3. В связи с вышеизложенным представляет интерес решение следующих вопросов: в каком диапазоне параметров верно предположение о равновесии газовой смеси вблизи стенки и какова погрешность имеющихся равновесных теорий в той области параметров, где состояние пограничного слоя существенно неравновесно.

Для решения поставленных вопросов, а также для подтверждения выводов, сделанных на основании анализа экспериментальных данных в п. 2, решается сопряженная задача тепло- и массообмена в ламинарном, неравновесном пограничном слое в окрестности передней критической точки затупленного тела на разрушающейся поверхности кварцевого стекла [4].

Система уравнений пограничного слоя в безразмерных переменных Лиза — Дородницына и общепринятых обозначениях имеет вид

$$V \frac{df'}{\partial \eta} = \frac{d}{d\eta} \left(l \frac{df'}{\partial \eta} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\theta M_0}{\partial \eta} - f'^2 \right) \quad (3.1)$$

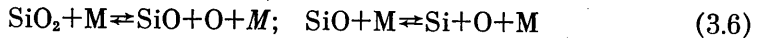
$$\frac{\partial U}{\partial \eta} + f' = 0 \quad (3.2)$$

$$V \frac{d\gamma_i}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left(\frac{l}{Sc_i} \frac{d\gamma_i}{d\eta} \right) + \Gamma \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (3.3)$$

$$V \frac{d\theta}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left(\frac{l}{Pr} i \frac{d\theta}{d\eta} \right) + l \frac{d\theta}{d\eta} \sum_{i=1}^N \frac{c_{pi}}{Sc_i} \frac{d\gamma_i}{d\eta} - \sum_{i=1}^N h_i \Gamma_i \quad (3.4)$$

$$i = \sum_{i=1}^N c_{pi} \gamma_i; \quad l = \frac{\rho \mu}{\rho_e \mu_e}; \quad \theta = \frac{T}{T_e}; \quad f' = \frac{u}{u_e} \quad (3.5)$$

В пограничном слое учитывается семь неравновесных реакций между компонентами воздуха, а также реакции диссоциации молекул SiO и SiO₂



Данные по константам скоростей этих реакций отсутствуют; однако известно, что молекула SiO₂ имеет строение, аналогичное хорошо изученной молекуле CO₂. Поэтому представляются физически реальными следующие выражения для констант скоростей этих реакций:

$$k_{f_1} = 3,98 \cdot 10^{13} e^{-56000/T} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}, \\ k_{f_2} = 5 \cdot 10^{17} T^{-0,5} e^{-96000/T} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с} \quad (3.7)$$

Предэкспоненциальные множители величин k_{f_1} и k_{f_2} взяты такими же, как в соответствующих реакциях разложения CO₂ и CO, а энергии диссоциации молекул SiO₂ и SiO взяты из [9]. Значения величин обратных реакций пересчитывались по константам равновесия.

В качестве граничных условий для системы уравнений (3.1)–(3.5) использовались соотношения (2.1)–(2.4). Кроме того, для концентраций компонент на стенке использовались следующие соотношения с учетом вдува и конечной каталитичности поверхности:

$$U + G_w C = G_w \quad (i=SiO_2) \quad (3.8)$$

$$U_i + G_w C_i = -k_w^{(i)} \rho_w C_i \quad (i=0, N) \quad (3.9)$$

$$U_i + G_w C_i = k_w^{(j)} \rho_w C_j \quad (i=O_2, N_2; j=O, N) \quad (3.10)$$

Для остальных компонент

$$U_i + G_w C_i = 0 \quad (3.11)$$

При наличии вдува граничные условия для составляющих скорости принимают вид

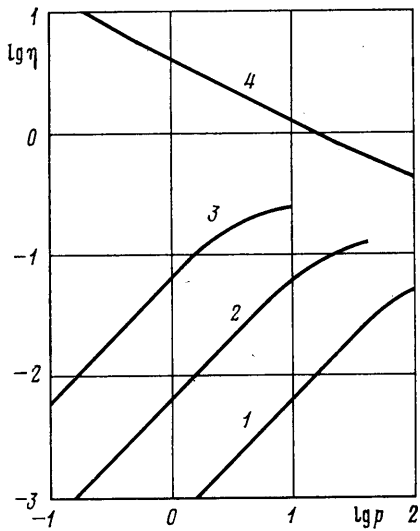
$$u=0; \quad U_w = G_w / \rho_w \quad (3.12)$$

Считается, что колебательные степени свободы молекул SiO₂ в газовой фазе возбуждены полностью.

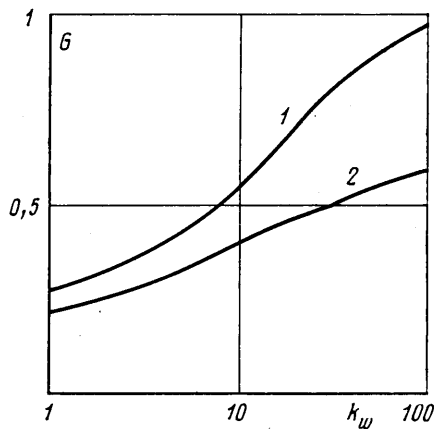
Система уравнений пограничного слоя (3.1)–(3.5) с граничными условиями (2.1)–(2.4), (3.8)–(3.12) решалась численно методом скалярной прогонки.

Для выяснения вопроса о степени диссоциации молекул SiO₂ решалась упрощенная задача, а именно вдув G и T_w задавались. Расчеты проводились при $T_w=3000$ К и при различных значениях давления p и размерах затупления R .

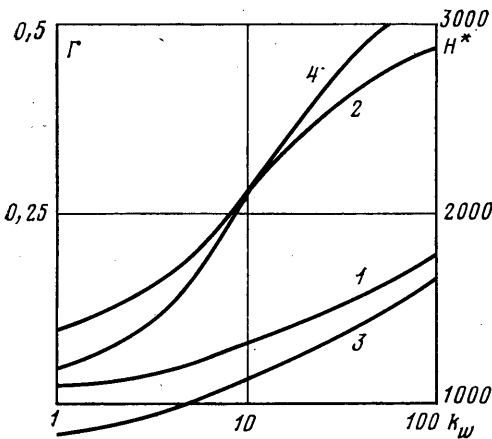
На фиг. 2 приведена зависимость величины $\eta = C_{SiO}/C_{SiO_2}$ от давления при $T_w=3000$ К и $T_{\infty}=6000$ К и различных значениях R (номерам 1, 2 и 3 соответствуют $R=10^{-2}$, 10^{-1} и 1 м). Здесь же показаны значения C_{SiO}/C_{SiO_2} при равновесии (кривая 4).



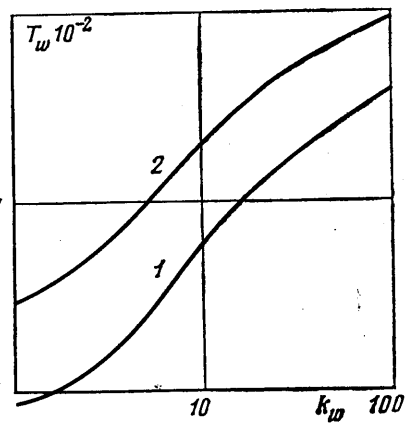
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

Из приведенных на фиг. 2 данных следует, что процесс диссоциации молекул SiO_2 заморожен вплоть до высоких значений давления. При малых значениях радиуса закрутки $R \sim 1$ см процесс диссоциации молекул SiO_2 в условиях экспериментов [1] остается замороженным даже при увеличении константы скорости диссоциации в 10^3 раз.

Численные расчеты сопряженной задачи тепло- и массопереноса проводились для условий эксперимента [1], т. е. $p_0' = 0,13$ атм и $T_{00} = 6000$ К, $R = 10^{-2}$ м, при следующих значениях теплофизических свойств: $\lambda = 2,9$ Вт/м·К, $c = 1,4 \cdot 10^3$ Дж/кг·К, при двух законах изменения вязкости расплава от температуры μ_2 и $\mu_1 = \exp(68800/T_w - 22,3)$ кг/м·с и при различных значениях каталитичности k_w .

На фиг. 3 представлены зависимости суммарного уноса G для двух вязкостей расплава в зависимости от каталитичности поверхности k_w . Кривые 1 и 2 соответствуют μ_1 и μ_2 .

На фиг. 4. приведены зависимости коэффициента газификации $\Gamma = G_w/G$ (кривые 1 и 2) и эффективной энтальпии разрушения H^* , ккал/кг (кривые 3 и 4), рассчитанной по формуле $H^* = c_p \Delta T + \Gamma(\Delta Q + B \Delta H)$ $T_0 = 300$ К, $\Delta Q = 2250$ ккал/кг, $\Delta H = 4200$ ккал/кг, $B = 0,6$, от каталитичности k_w , м/с.

На фиг. 5 приведены зависимости температуры T_w от каталитичности поверхности. При изменении k_w от 0 до 10^2 м/с температура разрушения меняется более чем на 300 К.

Сопоставление и анализ данных, приведенных на фиг. 3–5, позволяет заключить, что лучшее совпадение с экспериментальными данными ($T_w = 2700$ К, $G = 0,35$ кг/м²·с, $\tau = 25$ с) получается при вязкости расплава μ_2 . В расчетах получаются следующие значения параметров: $G = 0,346$ кг/м²·с, $T_w = 2718$ К, $\Gamma = 0,22$, $H^* \approx 1760$ ккал/кг, $\tau = 22$ с. Каталитичность поверхности при этом $k_w = 6$ м/с. Реакция диссоциации молекул SiO_2 практически заморожена ($C_{\text{SiO}}/C_{\text{SiO}_2} \sim 5 \cdot 10^{-5}$).

Как видно из сравнения расчетных и экспериментальных данных, имеет место хорошее согласие по всем измеряемым величинам, включая время выхода на режим квазистационарного разрушения, т. е. при такой трактовке экспериментов устраняется отмеченное выше противоречие.

При вязкости расплава μ_1 совпадение расчетов и экспериментов по уносу массы имеет место при $k_w=2,5$ м/с, однако в этом случае получается низкая температура поверхности $T_w=2520$ К и очень большое время выхода на квазистационарный режим разрушения $\tau \sim 45$ с.

Остановимся кратко на сопоставлении результатов расчетов и экспериментов по разрушению прозрачного кварцевого стекла.

Поскольку степень черноты прозрачного кварцевого стекла составляет $\epsilon \sim 0,1$, то количество энергии, излучаемой во внешнее пространство, пренебрежимо мало по сравнению с подводимой из пограничного слоя, а доля тепла, передаваемого внутрь, может быть значительной из-за наличия лучистой теплопроводности.

Введем эффективный коэффициент теплопроводности жидкой пленки [5]

$$\lambda^* = \lambda + \frac{16n\sigma T^3}{3(\kappa_1 + \kappa_2)}$$

Здесь n — коэффициент преломления, κ_1, κ_2 — коэффициенты поглощения и рассеяния света соответственно.

При этом результаты расчетов прозрачного кварцевого стекла удается совместить с соответствующими экспериментальными данными при $\kappa_1 + \kappa_2 = 5 \cdot 10^3$ 1/м. Поскольку данные по коэффициентам поглощения и рассеяния при таких высоких температурах отсутствуют, то полученное значение можно признать вполне вероятным. В этом случае длина пробега излучения одного порядка с толщиной пленки расплава. Ниже приведены экспериментальные и расчетные значения основных величин для условий экспериментов [1] при $\epsilon=0,1$:

	T , К	G , кг/см ² с	H^* , ккал/кг	τ , с
Эксперимент	2700	0,64	3000	10
Расчет	2730	0,64	1300	9,5

Как следует из приведенных данных, результаты расчетов практически совпадают с экспериментально измеренными, однако расчетная эффективная энтальпия ниже измеренной более чем в 2 раза.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что в условиях низких давлений и высоких энтальпий торможения, соответствующих потоку в установках с электродуговым подогревом, существенно проявляется влияние неравновесных физико-химических процессов. Процесс диссоциации молекул SiO_2 заморожен даже при очень высоких давлениях.

Поскольку все стеклопластические материалы, как правило, более чем на половину состоят из SiO_2 , при разработке моделей их разрушения и анализе экспериментальных данных необходимо учитывать перечисленные выше эффекты. Из проведенного анализа следует также, что совокупность экспериментальных данных по уносу массы в неравновесных газовых потоках можно использовать для нахождения константы скорости каталитической рекомбинации атомов при температуре разрушения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Adams M., Powers W. E., Georgiev S. An experimental and theoretical study of quartz ablation at the stagnation point.— J. Aero/space Sci., 1960, v. 27, № 7, p. 535–543.
2. Залогин Г. Н. О влиянии неравновесных физико-химических процессов в пограничном слое на разрушение кварцевого стекла.— XI Гагаринские чтения. Тез. докл., 1981. М.: Наука, 1983. 256 с. (с. 149–150).
3. Бете, Адамс. Теория абляции стекловидных материалов.— Вопросы ракет. техники, 1960, № 2, с. 63–79.
4. Беспалов В. Л., Залогин Г. Н. О разрушении кварцевого стекла в высокоэнтальпийном потоке диссоциированного воздуха.— XI Гагаринские чтения. Тез. докл., 1981. М.: Наука, 1983. 256 с. (с. 149).
5. Полежаев Ю. В., Юревич Ф. Б. Тепловая защита. М.: Энергия, 1976. 391 с.
6. Воронкин В. Г., Залогин Г. Н. О механизме рекомбинации атомарного азота вблизи каталитической поверхности, обтекаемой диссоциированным воздухом.— Изв. АН СССР. МЖГ, 1980, № 3, с. 156–158.
7. Anderson L. A. Effect of surface catalytic activity on stagnation heat-transfer rates.— AIAA Journal, 1973, v. 11, № 5, p. 649–656.
8. Воронкин В. Г. Неравновесное вязкое течение многокомпонентного газа в окрестности критической точки затупленного тела.— Изв. АН СССР. МЖГ, 1971, № 2, с. 144–147.
9. Goulard R. On catalytic recombination rates in hypersonic stagnation heat transfer.— Jet Propulsion, 1958, v. 28, № 11, p. 737–745.

Москва :

Поступила в редакцию
2.III.1982